

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 233 393

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A2

**DEMANDE
DE CERTIFICAT D'ADDITION**

(21)

N° 73 22175

Se référant : au brevet d'invention n. 70.19481 du 27 mai 1970.

(54)

Activation des bains de lavage et de blanchiment aux peroxydes.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.²).

C 11 D 7/00; D 06 L 3/02.

(22)

Date de dépôt

18 juin 1973, à 10 h 20 mn.

(33)

(32)

(31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande

B.O.P.I. — «Listes» n. 2 du 10-1-1975.

(71)

Déposant : Société anonyme dite : SOLVAY & CIE., résidant en Belgique.

(72)

Invention de :

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire :

Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

L'invention concerne des compositions solides pulvérulentes ou granulaires perfectionnées comprenant un composé peroxygéné et un activateur enrobé.

Le brevet principal concerne un procédé d'activation des composés peroxygéné
5 d'une dioxime avec un agent d'acylation ; il concerne aussi des compositions solides utilisables en solution aqueuse pour le lavage et le blanchiment, ou encore pour la désinfection et la décontamination, qui contiennent, outre un composé peroxygéné libérant de l'oxygène actif, l'activateur tel que défini ci-dessus.

10 Les composés peroxygénés qui sont intéressants comme agents de blanchiment et de désinfection sont ceux qui libèrent facilement les ions perhydroxylés lorsqu'ils sont dissous dans un milieu aqueux. Ce sont notamment, les perborates alcalins comme le perborate de sodium, et d'autres composés peroxygénés alcalins comme les percarbonates, les persilicates, les perphosphates et les
15 perpyrophosphates.

En outre, des composés comme le peroxyde de sodium, le peroxyde de zinc, le peroxyde de calcium, le peroxyde de magnésium et le peroxyde d'urée sont également utilisables.

Les activateurs préconisés par la Demanderesse dans le brevet principal
20 sont des dioximes diacylées, en particulier des glyoximes diacétylées.

Comme la Demanderesse l'a décrit dans son brevet principal, ces activateurs peuvent être mélangés, de préférence revêtus d'un enrobage protecteur soluble dans l'eau ou capable de s'y disperser, tels que certains polyéthylèneglycols, l'alcool polyvinylique, etc., aux poudres à laver ou à blanchir contenant des
25 composés peroxygénés, notamment du perborate de sodium ou du percarbonate de sodium ; cet enrobage permet d'améliorer la stabilité de l'activateur en présence desdites poudres, en particulier en atmosphère humide.

La Demanderesse a maintenant trouvé que des enrobages protecteurs particulièrement appropriés pour les activateurs préconisés dans le brevet principal,
30 sont les composés mixtes obtenus par cristallisation d'un carbonate de métal alcalin avec d'autres sels minéraux choisis parmi les bicarbonates de métaux alcalins et les sulfates de métaux alcalins et de magnésium, lesdits composés mixtes enrobants étant présents sur l'activateur à raison de 0,5 à 20 % en poids de celui-ci.

35 Les carbonates, bicarbonates et sulfates de sodium sont les sels préférés pour la formation des composés mixtes d'enrobage. Ces derniers présentent, par rapport aux enrobants polymères connus, l'avantage de ne pas introduire des produits étrangers dans les compositions de poudres à laver ou à blanchir, puisqu'ils sont eux-même des ingrédients usuels de ces poudres: le carbonate et le
40 bicarbonate de sodium y agissent comme tampons, le sulfate de sodium y est

généralement utilisé comme matière de charge inerte tandis que le sulfate de magnésium y sert habituellement comme stabilisant.

Les composés mixtes préférés sont par exemple les sesquicarbonates de sodium, de formule $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ainsi que les composés mixtes de carbonate de sodium et de sulfate de sodium, dont la formule varie de $n\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ où n est un nombre tel que $1 \leq n \leq 3$.

Une quantité de 0,5 % en poids d'enrobant par rapport à l'activateur suffit déjà pour assurer une augmentation de stabilité, laquelle se marque par une diminution de l'odeur, d'acide acétique dans le cas des activateurs acétylés, qu'ils dégagent lorsqu'ils sont en contact d'air humide ; en général, il n'est pas utile de dépasser une quantité de 20 % pour assurer un enrobage complet. De préférence, les composés mixtes enrobants sont présents sur l'activateur à raison de 2 à 10 % du poids de celui-ci. Dans ces conditions, l'activité des activateurs enrobés n'est pas modifiée par rapport aux mêmes produits non enrobés. De préférence, l'activateur à enrober est de nature pulvérulente à granulaire, c'est-à-dire qu'il se caractérise par un diamètre moyen des particules compris entre 0,1 et 2 mm, qui est le domaine habituel des dimensions des particules de poudres à laver ou à blanchir.

L'activateur à enrober est un produit d'acylation d'une dioxime et en particulier d'une glyoxime. On utilise de préférence les dérivés diacylés des dialkylglyoximes dans lesquels le groupe alkyle contient de 1 à 12 et de préférence de 1 à 4 atomes de carbone. Cet activateur est utilisé à raison de 0,05 à 1,5 mole par atome-gramme d'oxygène actif.

Quant aux composés peroxygénés contenus dans les compositions selon l'invention et qui sont activés par les dérivés acylés des dioximes, ils sont choisis parmi les perborates, les percarbonates, les persilicates, les perphosphates de métaux alcalins et en particulier du sodium, ainsi que parmi les peroxydes de métaux des groupes Ia et II en particulier le sodium, le magnésium, le calcium et le zinc, et le peroxyde d'urée et les peroxydes analogues.

L'enrobage des particules d'activateur par les composés mixtes selon l'invention, peut être réalisé par tout moyen connu et la technique utilisée n'est pas critique.

Une technique préférée consiste à pulvériser sur les particules en mouvement une solution aqueuse de carbonate de métal alcalin et de bicarbonate de métal alcalin ou de sulfate de métal alcalin ou de magnésium, et à évaporer l'eau à une température favorisant la formation du composé mixte correspondant à la surface des particules d'activateur. Dans le cas où le composé mixte est le sesqu carbonate de sodium, la solution aqueuse de carbonate de sodium et de bicarbonate de sodium qui a été pulvérisée sur l'activateur est évaporée

entre 30 et 80°C.

Cette pulvérisation peut être réalisée en lit fluidisé ou sur sole tournante, dans un tambour rotatif ou dans tout autre dispositif analogue connu en soi. L'utilisation de la technique en lit fluidisé est préférée, étant donné
5 qu'elle permet d'obtenir un enrobage plus compact et plus homogène, toutes les autres conditions étant égales. Cela se traduit par une économie d'enrobant et par conséquent d'eau à éliminer par évaporation.

Les activateurs enrobés sont ensuite mélangés aux poudres à laver ou à blanchir contenant des composés peroxygénés, de préférence du perborate de
10 sodium ou du percarbonate de sodium, de manière à disposer d'un mélange pulvérulent tout prêt pour la préparation du bain de lavage ou de blanchiment par dissolution dans l'eau.

De tels mélanges prêts à l'emploi peuvent contenir, outre le composé peroxygéné et l'activateur, des détergents anioniques ou non-ioniques à action
15 de lavage, des substances alcalines régularisant le pH et soutenant l'action de lavage, par exemple les carbonates, les phosphates, les pyrophosphates, les tripolyphosphates et les silicates, des agents antiredéposition comme la carboxyméthylcellulose, des produits de blanchiment optique, des enzymes protéolytiques et/ou amylolytiques, des stabilisants, des agents anti-corrosion, etc.

20 Les détergents anioniques ou non-ioniques utilisables sont ceux cités notamment dans I.P. SISLEY, P.I. WOOD : "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chemical Publishing Co., New York, Vol. I, 1961 et Vol. II, 1964, ainsi que dans le brevet français 1 589 887 et dans la demande de brevet allemand 1 594 865.

Dans de tels mélanges prêts à l'emploi, les glyoximes diacétylées enrobées
25 selon l'invention sont avantageusement utilisées à raison de 0,05 à 1,5 mole par atome-gramme d'oxygène actif.

Exemple 1

Cet exemple, conforme à l'invention, concerne un procédé d'enrobage discontinu, en lit fluidisé, de granules préformés.

30 L'appareil utilisé consiste en un cylindre de 15 cm de diamètre et de 77 cm de hauteur, muni à sa base d'une plaque de répartition du gaz (trous de 2 mm). L'appareil est équipé d'un faisceau tubulaire pour le chauffage des particules par circulation de vapeur d'eau détendue à une pression effective de 1 kg/cm².

35 Initialement, on introduit dans cet appareil 2,5 kg de granules homogènes de diacétyldiméthylglyoxime (DMGA) de diamètre médian 0,520 mm et de poids spécifique par écoulement libre de 0,74 kg/dm³.

On fait passer, par la plaque de répartition du gaz, un débit d'air de 25 m³/h à 90°C et on introduit, par un pulvérisateur pneumatique placé à la

paroi à 11 cm du fond, en 30 min, 0,54 kg d'une solution aqueuse d'enrobant contenant 60 g de NaHCO_3 et 172 g de Na_2CO_3 par kg de solution aqueuse. Pour une telle composition de la solution aqueuse d'enrobant, la température du lit fluidisé est maintenue à 50°C afin de favoriser la formation de sesquicarbonate de soude ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) comme composé mixte en surface des granules, la hauteur du lit est de 30 cm.

Après l'introduction de la solution aqueuse d'enrobant, on soutire de l'appareil les granules de diacétyldiméthylglyoxime (DMGA) enrobés de sesquicarbonate de soude.

Le diamètre médian de ces granules est de 0,525 mm ; le poids spécifique par écoulement libre vaut 0,71 kg/dm³.

Au lieu de procéder en discontinu comme ci-dessus, on peut réaliser l'enrobage en lit fluidisé en continu. Dans ce cas, il est utile de travailler dans un lit compartimenté de façon à imposer une certaine méthodocité. La sortie du produit enrobé peut se faire par simple débordement ou par élutriation par une tubulure située à un niveau quelconque du lit.

Test de lavage

Afin d'évaluer l'efficacité de l'activateur DMGA enrobé par le sesquicarbonate de soude, on a effectué des tests de lavage à l'aide d'une solution de lavage contenant par litre de solution aqueuse :

1,6 g de poudre détergente sans persels ni enzymes dont la composition est donnée au Tableau 1

0,4 g de perborate de sodium

et soit 0,4 g de DMGA telle quelle non enrobée

soit 0,42 g de DMGA enrobée par du sesquicarbonate de sodium

soit sans DMGA (test de référence).

Le lavage a été effectué en Linitest, avec une eau de dureté 18°Français à la température de 40°C, pendant 15 minutes sur des éprouvettes de tissu coton et de tissu mixte coton-polyester tachées respectivement par du vin et du thé. Après lavage, les éprouvettes de tissu ont été séchées à température ambiante.

Par mesure de la réflectance dans le filtre FMY/C du réflectomètre ELREPHO de la firme ZEISS, on a pu évaluer l'évolution de la blancheur des tissus lavés par les relations ci-après:

$$\begin{aligned} \text{Gain de blancheur} &= R_1 - R_t \\ \% \text{ de salissure éliminée} &= \frac{R_1 - R_t}{R_0 - R_t} \times 100 = \% \text{ SE} \end{aligned}$$

R_0 réflectance tissu blanc d'origine

R_t réflectance tissu taché

R_1 réflectance tissu taché lavé.

Les résultats sont donnés au Tableau 2.

Test de perception d'odeurs

La DMGA granulée peut dégager de faibles quantités d'acide acétique ; le seuil de perception des odeurs d'acide acétique est très bas, c'est-à-dire environ 1.10^{-4} mole/l.kg DMGA (mole par volume de 1 l d'air mis en présence de 1 kg de DMGA).

L'enrobage des granules de DMGA par le sesquicarbonate de Na permet d'obtenir un produit dépourvu de l'odeur d'acide acétique.

Après six semaines de stockage à température ambiante, en récipient fermé, de DMGA enrobée par 5 % de sesquicarbonate de sodium, aucune odeur d'acide acétique n'a été décelée.

Toutefois, pour évaluer l'efficacité de l'enrobant, sesquicarbonate de sodium, comme inhibiteur d'odeurs d'acide acétique, nous appliquons le test accéléré décrit ci-après.

Dans un ballon en pyrex de 500 ml muni d'une tétine pour prélèvement d'échantillon gazeux, on introduit 200 g de DMGA en grains. Le ballon est alors bien fermé et agité en permanence dans un bain d'huile maintenu à la température de 40°C.

Après un certain temps, on effectue une analyse par chromatographie phase vapeur de la phase gazeuse afin de mesurer la teneur en acide acétique. Le ballon est ensuite ouvert. On prélève 10 g de produit solide et l'on mesure la teneur en diméthylglyoxime monoacétylée et en diméthylglyoxime. On balaie le ballon pendant 15 minutes par de l'air puis on recommence l'opération décrite ci-dessus.

Les résultats de ces déterminations sont donnés au Tableau 3.

L'efficacité de l'enrobage des granules de DMGA par le sesquicarbonate de Na est démontrée par le fait que après 17 jours dans des conditions sévères, la teneur en acide acétique du ciel du ballon est encore 10 fois en dessous du seuil de perception.

Exemple 2

Cet exemple, conforme à l'invention, concerne un procédé d'enrobage discontinu, en lit fluidisé, de granules préformés.

L'appareil utilisé est identique à celui de l'exemple 1.

Initialement on y introduit 2,5 kg de granules homogènes de diacétyldiméthylglyoxime (DMGA), de diamètre médian 0,500 mm et de poids spécifique par écoulement libre de 0,73 kg/dm³.

On fait passer, par la plaque de répartition du gaz, un débit d'air de 25 m³N/h à 75°C et on introduit par un pulvérisateur pneumatique placé à la paroi à 11 cm du fond, en 30 minutes, 0,33 kg d'une solution aqueuse d'enrobant contenant 180 g de Na₂SO₄ et 140 g de Na₂CO₃ par kg de solution aqueuse.

Pour une telle composition de la solution aqueuse d'enrobant, la température du lit fluidisé est maintenue à 50°C afin de favoriser la formation de cristaux mixtes de composition variant de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ à $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{CO}_3$ en surface des granules; la hauteur du lit est de 30 cm.

Après l'introduction de la solution aqueuse d'enrobant, on soutire de l'appareil les granules de diacétyldiméthylglyoxime (DMGA) enrobés de cristaux mixtes de Na_2SO_4 et de Na_2CO_3 .

Le diamètre médian de ces granules est de 0,515 mm; le poids spécifique par écoulement libre vaut 0,72 kg/dm³.

Test de lavage

Le même test que celui décrit à l'exemple 1 a été appliqué ; les résultats sont également repris dans le Tableau 2 annexé.

Tableau 1

Composition de la poudre commerciale utilisée pour le test de lavage	
	g/100 g
alkylarylsulfonate métallique	20
Na_2CO_3	1
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$	7
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	39
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	7
Na_2HPO_4	3
Na_2SO_4	10
EDTA	1
H_2O et non dosé	12

TABLEAU 2

Composition des mélanges détergents			épreuves tissus coton				épreuves tissus mixte polyester/coton 70/30			
Nature des constituants	teneur g/l solution lessivienne	genre de taches	gain de blancheur	% SE	genre de taches	gain de blancheur	% SE	genre de taches	gain de blancheur	% SE
Poudre détergente Perborate de sodium	1,6 0,4	vin ($R_t=41,8$) thé ($R_t=38,2$)	16,4 18,5	31,6 37,6	vin ($R_t=42,0$) thé ($R_t=36,7$)	6,6 2,0	13,8 3,8			
Poudre détergente Perborate de sodium DMGA telle quelle	1,6 0,4 0,4	vin ($R_t=41,8$) thé ($R_t=38,2$)	23,0 24,1	44,6 50,0	vin ($R_t=42,6$) thé ($R_t=36,8$)	18,6 17,4	39,2 32,7			
Poudre détergente Perborate de sodium DMGA enrobée par sesqui-carbonate de Na (cf. ex. 1)	1,6 0,4 0,42	vin ($R_t=41,8$) thé ($R_t=38,2$)	22,9 23,8	44,1 48,8	vin ($R_t=42,7$) thé ($R_t=37,0$)	18,8 16,9	39,7 31,9			
Poudre détergente Perborate de sodium DMGA enrobée par mélange mixte carbonate-sulfate (cf. ex. 2)	1,6 0,4 0,42				vin ($R_t=42,3$) thé ($R_t=37,1$)	18,9 17,0	39,6 32,1			
On voit que la DMGA enrobée par le sesquicarbonate de sodium ou par le composé mixte carbonate de sodium-sulfate de sodium garde la même activité que la DMGA telle quelle.										

Tableau 3

Durée en jours	T, °C	Teneur en acide acétique, en mole/l.kg DMGA	
		DMGA telle quelle	DMGA enrobée par 5 % de sesquicar- bonate de sodium
0	40	-	-
8	40	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$< 0,01 \cdot 10^{-4}$
17	40	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$0,13 \cdot 10^{-4}$

REVENDICATIONS

- 1 - Composition solide, comprenant un composé peroxygéné et un activateur choisi parmi mes dioximes diacylées selon la revendication 9 du brevet principal, caractérisée en ce que l'activateur est enrobé par des composés mixtes
- 5 obtenus par cristallisation d'un carbonate de métal alcalin avec d'autres sels minéraux choisis parmi les bicarbonates de métaux alcalins et les sulfates de métaux alcalins et de magnésium, lesdits composés mixtes enrobants étant présents sur l'activateur à raison de 0,5 à 20 % du poids de celui-ci.
- 2 - Composition solide selon la revendication 1 apte à la fabrication de
- 10 bains de lavage et de blanchiment par dissolution dans l'eau, contenant un composé peroxygéné choisi parmi le perborate et le percarbonate de sodium, et un activateur du groupe de la glyoxime diacétylée et des dialkylglyoximes diacétylées dans lesquelles le groupe alkyle contient de 1 à 4 atomes de carbone, ledit activateur étant présent à raison de 0,05 à 1,5 mole par
- 15 atome-gramme d'oxygène actif selon le brevet principal, caractérisée en ce que l'activateur est enrobé par des composés mixtes obtenus par cristallisation de carbonate de sodium avec d'autres sels minéraux choisis parmi le bicarbonate de sodium, le sulfate de sodium et le sulfate de magnésium, lesdits composés mixtes enrobants étant présents sur l'activateur à raison
- 20 de 2 à 10 % du poids de celui-ci.